



04-6-04

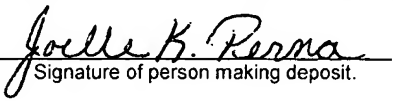
B

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

PATENT

In re patent
appln. of: Taro Takahashi, et al.
Serial No: 10/049,570
Filing Date: February 14, 2002
For: **PECTINS, PROCESS FOR PRODUCING
THE SAME, ACIDIC PROTEIN FOODS
WITH THE USE OF THE SAME AND
PROCESS FOR THE PRODUCTION
THEREOF**
Art Unit: 1761
Examiner: Anthony J. Weier
Confirm. No.: 7498

Docket No.: 038-02
Mail Stop Issue Fee
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Certificate of Mailing by Express Mail "Express Mail" Label No. EV281504823US Date of Deposit: April 5, 2004 I hereby certify that this paper or fee and the papers indicated as being transmitted therewith are being deposited with the United States Postal Service as "Express Mail" Post Office to Addressee in an envelope addressed to: Mail Stop Issue Fee Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450 Joelle K. Perna (type/print name of person making deposit)  Signature of person making deposit.

TRANSMITTAL OF FOREIGN PRIORITY DOCUMENT

Dear Sir:

Please find enclosed the following for filing in the U.S. Patent and Trademark Office to perfect the priority claim of record in this case:

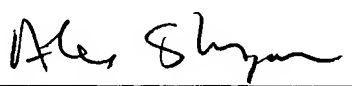
- 1) This transmittal sheet (in duplicate);
- 2) Copy of Notice of Allowability;
- 3) Certified copy of foreign priority document; and
- 4) Acknowledgement post card to be date-stamped and returned to Paul & Paul.

No fee is believed to be required. In the event that a fee is required and no fee is provided herewith, the Office is hereby authorized to charge any additional fees, or credit any overpayment, to our Deposit Account No. 16-0750, Order No. 2197.

April 5, 2004

Order No. 2197

Respectfully submitted,


Alex R. Sluzas
Registration No. 28,669
PAUL AND PAUL
2900 Two Thousand Market Street
Philadelphia, PA 19103
(215) 568-4900

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 0 年 6 月 1 5 日
Date of Application:

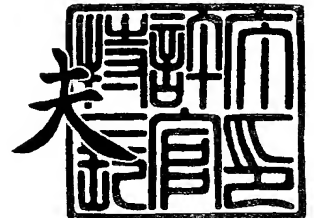
出 願 番 号 特 願 2 0 0 0 - 1 7 9 2 2 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 0 - 1 7 9 2 2 0]

出 願 人 不 二 製 油 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 2 7 2 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 PR11650YT

【提出日】 平成12年 6月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08B 37/06
A23L 1/04

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地 不二製油株式会社つくば研究開発センター内

【氏名】 高橋 太郎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地 不二製油株式会社つくば研究開発センター内

【氏名】 古田 均

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地 不二製油株式会社つくば研究開発センター内

【氏名】 戸邊 順子

【特許出願人】

【識別番号】 000236768

【住所又は居所】 大阪府大阪市中心区西心斎橋2丁目1番5号

【氏名又は名称】 不二製油株式会社

【代表者】 安井 吉二

【電話番号】 0724-63-1564

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 029377

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

●

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ペクチン及びその製造法並びにそれを使用した酸性蛋白食品及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 根菜類からペクチンを抽出する際に、乳化剤を添加し、生成する不溶物を分離除去することを特徴とする、ペクチンの製造法。

【請求項 2】 乳化剤の HLB 値が 5.5 以上である、請求項 1 記載の製造法。

【請求項 3】 乳化剤の主要構成脂肪酸の炭素原子数が 12 個以上である、請求項 1 又は 2 記載の製造法。

【請求項 4】 根菜類がイモ類である、請求項 1 乃至請求項 3 の何れかに記載の製造法。

【請求項 5】 イモ類が馬鈴薯である、請求項 4 に記載の製造法。

【請求項 6】 請求項 1 乃至請求項 5 の何れかに記載の方法によって製造されたペクチン。

【請求項 7】 請求項 6 に記載のペクチンを使用することを特徴とする酸性蛋白食品の製造法。

【請求項 8】 酸性蛋白食品の pH を、使用する蛋白質の等電点以上に調整する、請求項 7 に記載の製造法。

【請求項 9】 請求項 7 又は請求項 8 に記載の方法によって製造された酸性蛋白食品。

【請求項 10】 酸性蛋白食品が乳成分を含むコーヒー飲料である、請求項 9 に記載の食品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はペクチン及びその製造法、並びにそれを使用した酸性蛋白食品及びその製造法に関し、詳しくは根菜類特にイモ類から得られるペクチン及びその製造法、並びに牛乳、豆乳等の蛋白飲料に柑橘類果汁又はその他の果汁、有機酸もしくは無機酸を添加してなる酸性蛋白飲料、酸性乳飲料、酸性冷菓、酸性デザート

、及びコーヒー飲料、乳酸菌飲料、醗酵乳、液状ヨーグルトなどの酸性食品及びそれらの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

根菜類、特に、イモ類にはデンプン質と共にペクチン質が含まれることが古くより知られており（Ullmanns Enzyklopaedie der techn. Chemie, Bd. 13, 171, Urban & Schwarzenberg, Muenchen-Berlin (1962)）、ペクチンの製造原料としての検討が種々なされてきた（Die Staerke 26 (1974) 12, 417-421、CCB 3, 1 (1978) 48-50、Getreide Mehl und Brot 37,5 (1983) 131-137、特開昭60-161401 号公報、Chem. Eng. Technol 17 (1994) 291-300、WO 97/49298 号公報）。また、用途に関しても古くより研究が行われており、主にゲル化剤としての使用の検討がなされている（ZSW Bd. 31 (1978) H. 9 348-351、Getreide Mehl und Brot 37,5 (1983) 131-137、WO 97/49298 号公報）。

【0003】

上記の如く、イモ類からのペクチンの製造は古くより研究課題として検討されていた。しかし、主な用途として検討されたジャム等のゲル化剤としての機能では、リンゴあるいは柑橘類などの果実類由来のペクチンに優るものではなく、現実的な使用にまで至っていない。さらに、用途、製造法に関しても果実類由来のペクチンに準じて検討されており、根菜類、特に、イモ類から得られるペクチンの特徴的な機能ならびに詳細な製造条件の設定に関する検討は、殆どなされていないというのが現状であった。

【0004】

また、従来より酸性蛋白食品の製造に際しては、蛋白粒子の凝集、沈殿等を防止する目的でリンゴ、柑橘類由来のペクチン、水溶性大豆多糖類、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステルなどが使用されている。しかし、何れの安定剤を使用した場合においても、蛋白の分散を良好に安定化するのに適した pH 域は蛋白の等電点以下であり、等電点よりは高い pH 域において酸性蛋白食品を安定化できる安定剤が待望されていた。

【0005】

一方、中性から pH 5.2 までの微酸性 pH 域においては有機酸塩を加えることにより蛋白成分を安定化できるという提案が報告されているが（特公平5-52170号公報）、この提案においても安定化された蛋白液の乳濁性が消失する、加えた有機酸塩の影響により良好な酸味が得られない等の問題点があった。

【0006】

さらに、いわゆる飲むヨーグルトや乳酸菌飲料、フルーツ牛乳等の酸性の乳飲料中の乳蛋白は、非常に不安定であり乳蛋白が凝集し、さらに時間が経過すると乳蛋白の沈殿が生じ乳漿が分離する。また、殺菌加熱時にはこの凝集が著しくなり、全く商品価値を失ってしまう。

【0007】

また、例えば、従来より常温流通可能な乳成分入りコーヒーはコーヒー抽出液、コーヒーエキス、乳成分、糖類、乳化剤などの原料を混合溶解してコーヒー調合品を調製し、これを均質機にかけて、保存容器に充填される前、又は充填された後の何れかに殺菌のため110～135℃の加熱工程を経て製造されているが、上記の加熱工程においては高温のためコーヒー成分の分解反応が生じ、コーヒー液の pH 低下が生じる。このため、pH が低下して溶液が pH 6.0 以下の酸性になるとコーヒー液に含まれる乳成分中の乳蛋白が変性して、分離凝集等を起こして商品価値がなくなる。そこで、上記乳蛋白の変性を防止するため、コーヒー液に予め炭酸水素ナトリウム等のアルカリ性物質を添加して、加熱工程の前に、コーヒー液の pH が6.5 を越えるように pH 調整を行うことが行われているが、かかる方法で製造された乳成分入りコーヒーは pH が6.5 を越えた状態で加熱殺菌されるため、コーヒーの香りが変化する、本来のレギュラーコーヒーとは違った、いわゆるレトルト缶コーヒーとしての特異な香味、風味を形成している。

【0008】

一方、酸味を有する風味の優れた、常温保存可能な加熱殺菌済みの乳成分入りコーヒー飲料の開発は強く望まれており、酸味を有する乳成分入りコーヒー飲料の製造法に関しては、乳成分として生クリーム、バター等を使用して蔗糖脂肪酸エステル等の乳化剤と結晶セルロースを加える方法（特開平6-245703号公報）、酸性多糖類を使用して乳蛋白を安定化させる方法（特開昭62-74241号公報）など

が提案されているが、何れの方法においてもコーヒー特有の風味、物性を損なわずに乳成分を安定化できるものではなかった。

【0009】

このように、コーヒーは本来 pH 6.5 以下の弱酸性 pH 域でレギュラーコーヒー特有の香りと酸味を発揮するものであり、調合時にコーヒー液の pH を調整して pH 6.5 を越えるように保つと、レギュラーコーヒー特有の香りと酸味が消失してしまい、加熱殺菌して得られるコーヒーは本来のレギュラーコーヒーに比べて、風味が大幅に低下してしまうという問題点があった。すなわち、レギュラーコーヒー特有の風味、物性を損なわず、乳成分を長期的に安定化できる技術は存在しなかった。

【0010】

上述のように、等電点以下の pH 域ならびに pH 5.2 から中性までの pH 域においては、蛋白の分散を安定化できる技術は既に存在するが、蛋白の等電点より高い酸性 pH 域全般において、酸性蛋白食品を良好に安定化できる技術は存在しなかった。

【0011】

【発明が解決すべき課題】

本発明は、根菜類、特にイモ類から抽出することによって得られるペクチン及びその製造法、並びに蛋白質の等電点以上の酸性 pH 域において安定な酸性蛋白食品及びその製造法を提供することを目的とし、乳成分が長期間にわたり安定していて、常温流通可能な、加熱殺菌済みの乳成分入り飲料を提供することを目的とする。ここでいう、酸性とは pH 6.5 以下の pH 域を指す。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題の解決を指向して鋭意研究した結果、イモ類の加工副産物であるデンプン粕から弱酸性条件下において熱水抽出されるペクチンに特徴的な機能が発現することを見出し、特に、馬鈴薯由来のペクチンを使用することにより、蛋白質の等電点以上の pH 域において酸性蛋白食品を果実由来のペクチンよりも低粘度で良好に安定化できるという知見を得、先に特願平11-9984 号、

及び特願平11-249464 号として出願したが、さらに研究を続けた結果、ペクチンの抽出時に乳化剤を使用する事によりデンプン粕中に夾雑する澱粉の溶出を効率的に抑制または除去できる事を見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものである。

【0013】

すなわち本発明は、根菜類からペクチンを抽出する際に乳化剤を添加し、生成する不溶物を分離除去することを特徴とするペクチンの製造法、及び当該方法によって製造されたペクチン、並びに該ペクチンを使用することを特徴とする酸性蛋白食品の製造法、及び当該方法によって製造された酸性蛋白食品、である。

【0014】

本発明においてペクチンを抽出する原料としての根菜類は、馬鈴薯、甘藷、里芋、山芋、コンニャクなどのイモ類、ゴボウ、ニンジン、大根、ハス、ビートなどが例示できるが、特にイモ類が好ましい。このようなイモ類は生又は乾燥したものをそのまま使用することもできるが、デンプン産業の加工副産物として生成される生又は乾燥したデンプン粕を使用することが好ましく、これらのデンプン粕は馬鈴薯からのものが入手し易い。

【0015】

原料からのペクチンの抽出は、pH 3.8から pH 5.3 の弱酸性下にて行うのが好ましい。この pH 域から外れた範囲において抽出されたペクチンには、等電点以上の pH 域での蛋白質の分散安定化機能は発現され難い傾向を示す。

【0016】

因みに、このような pH 域の範囲内において抽出されたペクチンが、何故、上述のような機能を発現するかについて詳細に説明することはできないが、恐らく抽出されるペクチン中のポリガラクトuron鎖のエステル化度、ならびに、中性糖鎖の立体構造が関与しているものと推察される。

【0017】

また、上記の pH 範囲におけるペクチンの抽出温度は、100 ℃以上にて行うのが好ましい。100 ℃未満の温度で抽出を行った場合には、ペクチンの溶出に時間がかかり経済的に不利である。一方、温度が高温になるに従って抽出は短時間で

済むが、余りに高温にし過ぎると風味、色調に悪影響を及ぼすと共にペクチンの低分子化が進み機能の発現効果が低下するので、130℃以下で行うのが好ましい。

【0018】

本発明におけるペクチンは夾雑するデンプン質を可及的除去して純度を上げることにより、機能がより強く発揮されるようになる。（夾雑するデンプン質は、ヨウ素を用いた定量法による含量の測定において60%以下、好ましくは50%以下にすることが望ましい。）デンプン質の除去には、例えば酵素による分解、あるいは、100℃以下の水による原料からの洗浄除去、抽出液中の不溶化部分の分離等が挙げられるが、本発明によれば、乳化剤を使用することにより容易かつ有効に澱粉の除去が可能となる。すなわち、乳化剤を抽出原料液中に添加しておくことによりデンプン質が不溶化してくるので、抽出液から該不溶化部分を分離除去すればよい。従って、乳化剤はペクチンを抽出した後のペクチン抽出液中に添加し、同様に不溶化してくる不溶化部分を遠心分離等の手段により分離除去することによっても実施することができるのであって、乳化剤はペクチン抽出時或いは抽出前又は抽出後の何れの段階で添加してもよい。なお、ペクチンは、その分子量がどのような値のものでも使用可能であるが、好ましくは平均分子量が数万～数百万、具体的には5万～30万であるのが好ましい。なお、このペクチンの平均分子量は標準物質プルラン（昭和電工（株））を標準物質として0.1モルの NaNO_3 溶液中の粘度を測定する極限粘度法で求めた値である。

【0019】

本発明において使用する乳化剤は、HLB値が5.5以上の親水性のものが望ましく、より好ましくはHLB値が10～19のものがより望ましい。

【0020】

さらに、本発明において使用する乳化剤は、疎水基である脂肪酸の炭素鎖長がC12以上のものが好ましい。すなわち、乳化剤の主要構成脂肪酸の炭素原子数が12個～26個程度のものが好ましい。

【0021】

乳化剤の使用量は、標準的に抽出原料の固形物（例えば、デンプン粕）に対し

て0.2～10重量%、好ましくは0.5～5重量%程度でよいが、デンプン濃度の相違などに応じて変化し得るので、この使用量は本発明の範囲を制限するものではない。

【0022】

本発明によって得られる、根菜類、特にイモ類由来のペクチンは、従来のリンゴあるいは柑橘類などの果実由来のペクチンとは異なる特徴的な機能を有する。即ち、果実由来のペクチンが、等電点以下のpH域において蛋白質の分散を安定化できる機能を利用して酸性乳飲料の安定剤として使用されているのに対して、本発明におけるペクチンは、等電点以上のpH域において蛋白質の分散を安定化できる機能を有するのであって、かかる機能により、従来では得られなかった等電点以上のpH域での安定な酸性蛋白食品を製造することが可能となる。

【0023】

本発明における酸性蛋白食品とは、動植物性蛋白を含有する酸性の食品であって、牛乳、豆乳等の動植物性蛋白を使用した飲料に柑橘類果汁又はその他の果汁、或いはクエン酸、乳酸などの有機酸もしくは磷酸などの無機酸を添加してなる酸性蛋白飲料、乳製品を酸性にした酸性乳飲料、アイスクリームなどの乳成分入りの冷菓に果汁等を加えた酸性アイス、フローズンヨーグルトなどの酸性冷菓、プリン、ババロア等のゲル化食品に果汁などを加えた酸性デザート及びコーヒー飲料、乳酸菌飲料（生菌、殺菌タイプを含む）、醗酵乳（固体状又は液体状）等の酸性を帯びた蛋白食品を包含する。また、動植物性蛋白とは、牛乳、山羊乳、脱脂乳、豆乳、これらを粉末化した全脂粉乳、脱脂粉乳、粉末豆乳、さらに糖を添加した加糖乳、濃縮した濃縮乳、カルシウム等のミネラル、ビタミン類等を強化した加工乳及び醗酵乳やそれに由来する蛋白を指す。なお、醗酵乳は上記動植物性蛋白を殺菌後、乳酸菌スターターを加えて醗酵させた醗酵乳を指すが、所望によりさらに粉末化し、又は糖などを加えたものであってもよい。

【0024】

本発明におけるペクチンの使用量としては、標準的に最終製品に対して0.05～10重量%、好ましくは0.2～2重量%程度でよいが、蛋白濃度の相違などに応じて変化し得るので、この使用量は本発明の範囲を制限するものではない。

【0025】

また、本発明の酸性蛋白食品の製造に際して、従来よりある安定剤、例えばリンゴまたは柑橘類由来のペクチン、水溶性大豆多糖類、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、カラギーナン、微結晶セルロース、キトサン、有機酸塩、重合リン酸塩、乳化剤、加熱変性蛋白質などと併用しても良く、それにより安定な pH 域の拡大等を図ることができる。

【0026】

【実施例】

以下、実施例により本発明の実施態様を説明するが、これは例示であって本発明の精神がこれらの例示によって制限されるものではない。なお、例中、部及び%は何れも重量基準を意味する。

【0027】

実験例

乾燥した精製馬鈴薯澱粉（メルク社）4gを水396g に懸濁した後に、オートクレーブ120℃、30分間加熱して、馬鈴薯澱粉の1%溶液を調製した。一方、各種乳化剤の0.1%溶液を調製し、スクリューキャップ付試験管に3mlずつ分注した。先に調製した澱粉溶液を乳化剤液に等量加え、50℃、80℃、110℃の各温度にて1.5時間保持した。加温後、室温まで冷却して2000g×20分の遠心分離を行った後の上澄みの澱粉含量を測定し、各乳化剤による澱粉の不溶化率を算出した。なお、澱粉含量は0.2%(W/V) I₂/2%(W/V) KI液によるヨウ素呈色法を用いて、OD 600nm の吸光値により測定し、澱粉の不溶化率(%)=100 - (乳化剤処理後の上澄み澱粉濃度) / (乳化剤無添加加熱処理前の上澄み澱粉濃度) × 100で算出した。使用した乳化剤の一覧と澱粉不溶化率の算出結果を、それぞれ表1および表2に示した。

【0028】

【表 1】

商品名	HLB	種 類	原料油脂 (脂肪酸)
ボエム K-30	3.0	クエン酸モノグリ	ステアリン酸系
リケマル PP-100	3.7	PGエステル	パルミチン酸系
エマルジー MS	4.3	高純度モノグリ	ステアリン酸系
エマルジー P100	4.3	高純度モノグリ	ステアリン酸 53%、パルミチン酸 45%
ボエム B-10	5.5	コハク酸モノグリ	ステアリン酸系
C-LR10	6.0	クエン酸モノグリ	オレイン酸系
ボエム W-10	9.5	ジセチル 酒石酸モノグリ	ステアリン酸系
サンレシチン S	10~12	酵素分解レシチン	大豆油
MO 750	12.9	デカグリセリンモノエステル	オレイン酸系
MSW 750	13.4	デカグリセリンモノエステル (純度 40%)	ステアリン酸系
ML 750	14.8	デカグリセリンモノエステル	ラウリン酸系
DK エステル F-160	15.0	シュガーエステル	ステアリン酸系モノエステル
P-1670	16.0	シュガーエステル	パルミチン酸系モノエステル
MCA 750	16.0	デカグリセリンモノエステル	カプリル酸系
DK エステル F-SS	19.0	シュガーエステル	ステアリン酸モノエステル (モノエステル純度 100%)

【0029】

【表 2】

各種乳化剤による澱粉の不溶化率 (%)

	50℃	80℃	110℃
無添加	3.4	0.1	-4.3
ボエム K-30	2.0	7.7	3.1
リケマル PP-100	2.4	6.8	-1.8
エマルジー MS	-2.4	-1.1	1.0
エマルジー P100	1.3	8.1	2.0
ボエム B-10	5.2	15.0	13.2
C-LR10	11.5	18.3	8.6
ボエム W-10	17.4	28.6	23.7
サンレシチン S	26.4	30.3	34.6
MO 750	16.9	25.8	19.4
MSW 750	5.4	12.8	14.6
ML 750	8.9	18.3	14.9
DK エステル F-160	32.0	42.1	33.4
P-1670	38.5	45.1	56.0
MCA 750	-3.7	3.8	0.3
DK エステル F-SS	47.5	50.7	61.2

【0030】

上記結果のように、HLB 値が6 以上、主要構成脂肪酸の炭素原子数が12個以上

の乳化剤を使用して50℃以上の熱処理を加える事により、可溶化している澱粉の10% 以上が不溶化して沈殿する事が観察された。また、HLB 値が5.5 以上の場合でも80℃以上の熱処理を加える事により、可溶化している澱粉の10% 以上が不溶化して沈殿する事が観察された。一方、HLB 値が6 以上であっても主要構成脂肪酸の炭素原子数が10個以下の乳化剤を使用した場合には熱処理を加えても、澱粉の不溶化沈殿を生じない事が観察された。

【0 0 3 1】

実施例 1

○ペクチン（イ）の調製

未精製の乾燥馬鈴薯デンプン粕（水分 10%、デンプン含量（固形分中）36% ）50g を水950gに懸濁した後に、HLB 値が16のシュガーエステル（商品名：リョートーシュガーエステル P-1670 ， 三菱化学フーズ（株）製）を1.8g加え、塩酸で pH を4.5 に調整して110 ℃、90分間加熱することにより粗ペクチンを抽出した。冷却後、遠心分離（10000g×30分間）を行いペクチン抽出液と沈殿部に分離した。分離した沈殿部は等重量の水を加えて再度遠心分離を行い、上澄み液を先のペクチン抽出液と混合した後に乾燥して、ペクチン（イ）を得た。

【0 0 3 2】

実施例 2

○ペクチン（ロ）の調製

未精製の乾燥馬鈴薯デンプン粕（水分 10%、デンプン含量（固形分中）36% ）50g を水950gに懸濁した後に、塩酸で pH を4.5 に調整して110 ℃、90分間加熱することにより粗ペクチンを抽出した。冷却後、遠心分離（10000g×30分間）を行いペクチン抽出液と沈殿部に分離した。分離した沈殿部は等重量の水を加えて再度遠心分離を行い、上澄み液を先のペクチン抽出液と混合した後に得られた粗ペクチン液のpHを7.0 に調整し、HLB 値が12の酵素分解大豆レシチン（商品名：サンレシチン A， 太陽化学（株）製）を1.0g添加し、80℃で1 時間作用させた。反応終了後、再びpHを4.5 に調整して10000g×10分間の遠心分離を行い、不溶化したデンプン質を除去してから乾燥して、ペクチン（ロ）を得た。

【0 0 3 3】

実施例 3

○ペクチン (ハ) の調製

未精製の乾燥馬鈴薯デンプン粕（水分10%、デンプン含量（固形分中）36%）50g を水950gに懸濁した後に、HLB 値が19のシュガーエステル（商品名：DKエステル F-SS, 第一工業製薬（株）製）を1.0g加え、塩酸で pH を4.5 に調整して110℃、90分間加熱することにより粗ペクチンを抽出した。冷却後、遠心分離（10000g×30分間）を行いペクチン抽出液と沈殿部に分離した。分離した沈殿部は等重量の水を加えて再度遠心分離を行い、上澄み液を先のペクチン抽出液と混合した後に得られた粗ペクチン液に、HLB 値が14.8で主要構成脂肪酸の炭素原子数が12個のポリグリセリン脂肪酸エステル（商品名：SYグリスターML-750, 坂本薬品工業（株）製）を0.5 g 添加し、50℃で1.5 時間作用させた。反応終了後、10000g×10分間の遠心分離を行い、不溶化したデンプン質を除去してから乾燥して、ペクチン (ハ) を得た。

【0034】

実施例 4

○ペクチン (ニ) の調製

実施例 3 と同様にして得られたペクチンを活性炭カラムに通液して精製処理を行った後に乾燥して、ペクチン (ニ) を得た。

【0035】

以上の得られた各ペクチンの分析結果をまとめると以下の表3の通り。なお、全糖の測定はフェノール硫酸法により、ウロン酸の測定はBlumenkrantz法により、澱粉含量の測定はヨウ素呈色法により行った。また、平均分子量は標準プルラン（昭和電工（株））を標準物質として0.1 モルのNaNO₃溶液中の粘度を測定する極限粘度法で求めた値である。

【0036】

【表 3】

組成割合 (%)

成 分	実施例 1 (イ)	実施例 2 (ロ)	実施例 3 (ハ)	実施例 4 (ニ)
水分	5.5%	5.2%	4.5%	3.8%
粗灰分	4.2%	4.4%	3.5%	4.4%
全糖	86.3%	90.9%	87.8%	89.4%
ウロン酸	23.2%	22.0%	24.1%	24.6%
澱粉	20.9%	29.6%	18.9%	22.6%
平均分子量	129,000	142,000	128,000	134,000

【0037】

実施例 5

得られた各ペクチン (イ) ~ (ニ) を使用して、以下の表 4 の配合により pH 5.0 での蛋白質の分散安定化機能の評価に供した。

【0038】

【表 4】

各pHにおける蛋白質の分散安定化機能の評価配合

ペクチン液	(1% 溶液)	20部
砂糖液	(35% 溶液)	10部
牛乳		20部
クエン酸液	(50% 溶液) にてpH 5.0に調整	

【0039】

1%ペクチン液20部、35% 砂糖液10部、牛乳20部を冷却しながら混合した後に、50% クエン酸液を滴下して pH 5.0 に調整して状態の観察を行ったところ、いずれも良好な分散安定性を示した。

【0040】

比較例 1

未精製の乾燥馬鈴薯デンプン粕（水分10%、デンプン含量（固形分中）36%）50g を水950gに懸濁した後に、塩酸で pH を4.5 に調整して110℃、90分間加熱することにより粗ペクチンを抽出した。冷却後、遠心分離（10000g×30分間）を行いペクチン抽出液と沈殿部に分離した。分離した沈殿部は等重量の水を加えて再度遠心分離を行い、上澄み液を先のペクチン抽出液と混合した後そのまま乾燥させて、粗ペクチン（デンプン含量（固形分中）72%）を回収した。回収した粗ペクチンを使用して実施例 1 と同様に pH 5.0 での蛋白質の分散安定化能を確認したが、酸性化牛乳に凝集が認められ、良好な分散安定性は示さなかった。

【0041】

実施例 6

未精製の乾燥馬鈴薯デンプン粕（水分 10%、デンプン含量（固形分中）36%）1kg を水19kgに懸濁した後に、HLB 値が16のシュガーエステル（商品名：リョートーシュガーエステル P-1670，三菱化学フーズ（株）製）を36g 加え、実施例 1 と同様にしてペクチンを抽出した。ペクチン抽出液を、そのまま噴霧乾燥して得られた粗ペクチンを安定剤として使用して下記の表 5 の配合により各pHでの蛋白質の分散安定化機能の評価を行った。

【0042】

【表 5】

安定剤液	（1%溶液）	20部
砂糖液	（35%溶液）	10部
脱脂粉乳液	（8%溶液）	20部
クエン酸液	（50%溶液）にてpH4.0～6.5に調整	

【0043】

1%安定剤液20部、35% 砂糖液10部、8%脱脂粉乳液20部を冷却しながら混合した後に、50% クエン酸液を滴下して pH を 4.0、4.3、4.5、4.8、5.0、5.3、5.5、5.8、6.0、6.5 に調整後、ホモゲナイザーを使用して150kgf/cm² で均質化を行い酸性乳飲料とした。この酸性乳飲料の評価について以下の表 6 にまとめた。

【0044】

【表6】

酸性乳飲料pH	粘度 (mPa・s)	状態
pH 4.0	5.9	著しく凝集
pH 4.3	5.2	凝集
pH 4.5	4.6	僅かに凝集
pH 4.8	3.5	安定
pH 5.0	2.9	安定
pH 5.3	2.5	安定
pH 5.5	2.7	安定
pH 5.8	2.4	安定
pH 6.0	2.4	安定
pH 6.5	2.2	安定

【0045】

表6に示したように、製造時に乳化剤を使用する事により夾雑する澱粉の溶出を効率的に抑制または不溶化除去した馬鈴薯デンプン粕由来のペクチンを安定剤として使用した酸性乳飲料では、乳蛋白の等電点である pH 4.6 を超える酸性 pH 域全般において低粘度で蛋白質の分散安定化機能が発現されることが確認された。

【0046】

比較例2

使用する安定剤をリンゴ由来の市販ペクチン（商品名：クラシックAM201, 大日本製薬（株）製）に代えた他は実施例6と同様にして、各 pH における酸性乳飲料の安定性の評価を行った。評価の結果は以下の表7にまとめた。

【0047】

【表 7】

酸性乳飲料pH	粘度 (mPa・s)	状態
pH 4.0	7.8	安定
pH 4.3	8.8	安定
pH 4.5	9.0	僅かに凝集
pH 4.8	9.5	凝集
pH 5.0	10.1	著しく凝集
pH 5.3	9.6	著しく凝集
pH 5.5	9.7	著しく凝集
pH 5.8	9.4	著しく凝集
pH 6.0	9.5	著しく凝集
pH 6.5	9.5	著しく凝集

【0048】

表 7 に示したように、リンゴ由来の市販ペクチンを安定剤として使用した酸性乳飲料では、乳蛋白の等電点である pH 4.6 を超える酸性 pH 域においては蛋白質の分散安定化機能は観察されなかった。また、pH 4.5 以下にて乳蛋白の分散が安定化された場合でも粘度が高くドロツとした糊状の食感となった。

【0049】

比較例 3

使用する安定剤を市販のクエン酸三ナトリウム（キシダ化学（株）製）に代えた他は実施例 6 と同様にして、各 pH における酸性乳飲料の安定性の評価を行った。評価の結果は以下の表 8 にまとめた。

【0050】

【表 8】

酸性乳飲料pH	粘度 (mPa・s)	状態
pH 4.0	3.9	著しく凝集
pH 4.3	5.2	著しく凝集
pH 4.5	5.5	著しく凝集
pH 4.8	4.4	著しく凝集
pH 5.0	2.9	著しく凝集
pH 5.3	2.6	僅かに凝集
pH 5.5	1.8	安定 (透明化)
pH 5.8	1.7	安定 (透明化)
pH 6.0	1.7	安定 (透明化)
pH 6.5	1.7	安定 (透明化)

【0051】

表 8 に示したように、市販のクエン酸三ナトリウムを安定剤として使用した酸性乳飲料では、pH 5.3 を超える酸性 pH 域において蛋白質の分散安定化能が観察されたが、安定化できた酸性乳飲料では乳濁性が消失しており乳飲料としての商品価値が失われていた。

【0052】

○ミルクコーヒー飲料の調製 (実施例 7～9、比較例 4)

中炒りのコロンビアコーヒー豆粉碎品 500 g を熱水 5 リットルで抽出し、25℃以下に冷却してコーヒー抽出液 4.5 リットルを得た。グラニュー糖 700g 及び、蔗糖脂肪酸エステル 3g を純水 1.3 リットルに溶解して糖混合液を得た。これらのコーヒー抽出液、糖混合液、さらに 3% ペクチン (イ) 液、ならびに水を以下の表 9 の配合に従って混合し、全体を 1.8 リットルに調整した後に、牛乳を徐々に加え全体を 2 リットルとした。全量混合後に重曹、もしくは L-アスコルビン酸を用いて、それぞれ pH 7.0、6.0、5.0 に調整して 150kg/cm² の条件にて均質化し

、ミルクコーヒー飲料をそれぞれ調製した。調製したミルクコーヒー飲料は121℃、30分間のレトルト殺菌を行い、本発明ペクチンの乳蛋白分散安定化機能の耐熱安定性の評価を行った。

【0053】

【表9】

組成割合 (%)

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 4
ペクチン液 (3%溶液)	400 部	←	←	0
コーヒー抽出液	800 部	←	←	←
糖混合液	400 部	←	←	←
純水	200 部	←	←	600部
牛乳	200 部	←	←	←
調整 pH	7.0	6.0	5.0	6.0

【0054】

調製したミルクコーヒー飲料は、プレートヒーターにて95℃まで加熱し空缶に充填して、巻締めをし得られた缶入りミルクコーヒー飲料をレトルト釜に入れ、121℃、30分間の条件でレトルト殺菌をして、目的とするミルクコーヒー飲料を得た。これら各実施例ならびに比較例で得られた缶入りミルクコーヒー飲料の評価結果を表10に示す。表中の「ホットベンダー保存後の評価」は、各実施例ならびに比較例によって得られたミルクコーヒー飲料を60℃恒温区に4週間静置保存し、内容物を缶からビーカーに移し沈澱の状態を目視により観察した。「レトルト殺菌後の評価」「ホットベンダー保存後の評価」の欄の「凝集」は乳蛋白の沈澱や脂肪の分離が認められたことを示す。また官能検査は得られたミルクコーヒー飲料の官能試験による酸味、風味などのチェックを行なったものである。官能検査については、15名のパネラー（男：女=10：5、20代：30代：40代=6：7：2）が試飲した時、レギュラーコーヒーの香り、酸味に似て非常に優れているを+2点、普通を0点、非常に劣っているを-2点として採点し、その平均値を示した。

【0055】

【表 10】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 4
レトルト殺菌後の評価				
pH	6.4	5.3	4.9	5.3
安定性	安定	安定	安定	凝集
官能検査（香り、酸味）	風味乏しい	良好	酸味若干強い	商品価値なし
官能検査（採点）	0.7	1.8	1.2	—
ホットベンダー保存後の評価				
安定性	安定	安定	安定	—

【0056】

表10に示すように、本発明のペクチンを使用せず調製したミルク入りコーヒーの場合（比較例4）は、レトルト殺菌後に乳成分が分離沈澱し、商品価値のあるミルク入りコーヒー飲料が得られない。これに対し、本発明におけるペクチン（イ）を用いた場合には、121℃、30分間のレトルト殺菌後にも広い pH 域において乳蛋白の凝集分離は認められず、耐熱安定性にも優れることが確認できた。

【0057】

【発明の効果】

本発明は、根菜類由来のペクチンの製造時に乳化剤を使用する事により夾雑する澱粉の溶出を効率的に抑制または不溶化除去できる事を見出した。また、根菜類、特に、イモ類から弱酸性下において、高温で抽出されたペクチンに、等電点以上の酸性 pH 域における蛋白質の分散安定化機能という、従来の安定剤とは異なる特徴的な機能を見出した。この機能を利用することにより、従来なかった等電点以上の酸性 pH 域で安定な酸性蛋白質食品を製造することが可能となった。さらに、製造された酸性蛋白食品は、レトルト殺菌などの加熱後も安定な状態を保持できるようになる。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 根菜類から抽出することによって得られる品質良好なペクチン、及びその製造法、並びに当該ペクチンを使用して蛋白質の等電点以上の酸性 pH 域において安定な酸性蛋白食品及びその製造法を提供することを目的とする。

【解決手段】 根菜類からペクチンを抽出する際に乳化剤を添加し、不純物であるデンプン質を不溶化させ分離除去することによって純度の高いペクチンを製造するとともに、かかるペクチンを使用することにより品質良好な酸性蛋白食品を得る。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 0 - 1 7 9 2 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 6 7 6 8]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 1 1 月 1 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区西心斎橋 2 丁目 1 番 5 号

氏 名

不二製油株式会社